WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 61/00, 43/40 // (A01N 61/00, 61:00, 43:40) (A01N 43/40, 61:00, 37:50)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/10716

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

27. März 1997 (27.03.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/04151

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. September 1996

(23.09.96)

A1

(30) Prioritätsdaten:

195 35 366.8

22. September 1995 (22.09.95) DE

& Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NZ, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAYER, Herbert [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). KÖHLE, Harald [DE/DE], Am Büschel 13, D-67273 Bobenheim (DE). RETZLAFF, Günter [DE/DE]; Schillerstrasse 34, D-67354 Römerberg (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: HARMFUL FUNGI CONTROL WITH AN ACTIVE SUBSTANCE INHIBITING RESPIRATION BY INHIBITING THE CYTOCHROME COMPLEX III, COMBINED WITH AN AMIDE
- (54) Bezeichnung: SCHADPILZBEKÄMPFUNG MIT DER KOMBINATION EINES DIE ATMUNG AM CYTOCHROM-KOMPLEX III HEMMENDEN WIRKSTOFFES MIT EINEM AMID

(57) Abstract

The invention pertains to agents intended for use against harmful fungi and containing as active substances at least one compound which inhibits respiration by inhibiting the cytochrome complex III, and at least one amide compound of formula (II) A-CO-NR¹R² in which A, R¹ and R² have the meanings indicated in the description. The proposed agents are especially suitable for use against Botrytis.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, die als Wirkstoffe wenigstens eine Verbindung, welche die Atmung am Cytochrom-Komplex III hemmt, und wenigstens eine Amidverbindung der Formel (II) A-CO-NR¹R² enthalten, worin A, R1 und R2 die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen. Die erfindungsgemäßen Mittel sind insbesondere zur Bekämpfung von Botrytis brauchbar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| ΑT | Osterreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungam | NZ | Neusceland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | П | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belants | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | u | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechosłowakei | LÜ | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DΕ | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| Fl | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | - | |

SCHADPILZBEKAMPFUNG MIT DER KOMBINATION EINES DIE ATMUNG AM CYTOCHROM-KOMPLEX III HEMMENDEN WIRKOSTOFFES MIT EINEM AMID

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Anwendung derartiger Mittel.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß Wirkstoffe, die den Cytochrom bc₁ Komplex (Cytochrom Komplex III) hemmen, als Fungizide eingesetzt werden können [vgl. U. Brandt, U. Haase, H. Schägger, G. von Jagow: "Spezifität und Wirkmechanismus der Strobilurine", Dechema-Monographie Bd. 129, 27-38, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1993; J.M. Clough: Natural Product Reports, 1993, 565-574; F. Röhl, H. Sauter: Biochem. Soc. Trans. 22, 635 (1993)].

Bei der Anwendung dieser Wirkstoffe hat sich jedoch gezeigt, daß ihre Wirkung nur vorübergehend ist, d.h. bereits nach einiger Zeit war erneutes Wachstum der Pilze zu beobachten.

20

10

15

Die EP-A-545 099 beschreibt Anilidverbindungen der Formel

25

30

worin A für Phenyl, das in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod substituiert ist oder für bestimmte aromatische oder nicht-aromatische heterocyclische Reste, die gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder Trifluormethyl substituiert sein können, steht und R für bestimmte aliphatische oder cycloaliphatische Reste, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sein können, oder für Phenyl, das gegebenenfalls durch $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Alkyl$ thio oder Halogen substituiert ist, steht. Diese Verbindungen sind zur Bekämpfung von Botrytis brauchbar.

Die EP-A-589 301 beschreibt Anilidverbindungen der gleichen Formel, worin A einen cyclischen Rest der Formeln bedeutet:

5
$$\mathbb{C}_{B_3}$$
 \mathbb{R}^{1_n} \mathbb{C}_{B_3} \mathbb{R}^{1_n} \mathbb{C}_{B_3} \mathbb{R}^{1_n} \mathbb{C}_{B_3}

worin R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht; R^2 für Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl steht; R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl steht; n für 1 oder 2 steht; und R im wesentlichen die oben angegebenen Bedeutungen besitzt. Diese Verbindungen sind ebenfalls zur Behandlung von Botrytis brauchbar.

20 Die WO 93/11117 beschreibt Verbindungen der Formel

worin

25

30

Q für $C_1-C_3-Alkyl$, $C_2-C_3-Alkenyl$, $C_2-C_3-Alkinyl$, $-(CH_2)_mCH = oder -(CH_2)_m-X-CH_2)_m-steht$;

n für 0 oder 1 steht;

jedes m unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 steht; jedes x unabhängig für O oder S steht; WO 97/10716 PCT/EP96/04151

3

- R1 für bestimmte alicyclische Reste steht;
- R^2 für Wasserstoff, fluoriertes Methyl, Methyl, Ethyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Chloralkyl, Phenyl, Alkylthioalkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl
- 5 Halogenalkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl steht;
 - R^3 für Halogenmethyl, Halogenmethoxy, Methyl, Ethyl, Halogen, Cyano, Methylthio, Nitro, Aminocarbonyl oder Aminocarbonylmethyl steht;
- 10 R^4 für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht; R^5 , R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_4 -Cycloalkyl und Halogenmethoxy. Diese Verbindungen sind fungizid wirksam.
- Es hat sich jedoch gezeigt, daß die oben genannten Anilidverbindungen kein ausreichend breites und befriedigendes Wirkungsspektrum besitzen.
- Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Möglichkeit zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere Botrytis zur Verfügung zu stellen.
- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit 25 einem Mittel gelöst wird, welches einen Wirkstoff, der die Atmung am Cytochrom-Komplex III hemmt, in Kombination mit einer Amidverbindung der oben genannten Art enthält.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zur 30 Bekämpfung von Schadpilzen, die in einem festen oder flüssigen Träger enthalten:
 - a) mindestens einen Wirkstoff I, der die Atmung am Cytochrom-Komplex III hemmt und
 - b) mindestens eine Amidverbindung der Formel II

35

WO 97/10716

Λ

$$A - CO - NR^1 - R^2$$
 (II)

worin

für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nichtaromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1
bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter
O, N und S, steht;
wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die
unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl,
Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio,
Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

15 R¹ für ein Wasserstoffatom, Alkyl oder Alkoxy steht;

 \mathbb{R}^2 für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1 bis 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Phenyl, Alkenyl, 20 Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy und Cycloalkenyloxy, und die zusätzlich durch 1 oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 25 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe ihrerseits 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen-30 alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, 35 ausgewählt unter O und S, aufweisen kann,

ausgenommen die Verbindung der Formel II, worin $\hbox{A f\"{u}r 2-Chlorpyridin-3-yl, } R^1 \hbox{ f\"{u}r H und } R^2 \hbox{ f\"{u}r}$

5

stehen.

10

15

20

Die erfindungsgemäßen Mittel wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere Botrytis besonders geeignet. Es ist anzunehmen, daß dies darauf beruht, daß der Pilz bei Hemmung der Atmung am Cytochrom-Komplex III einen Nebenweg der alternativen Atmung benutzt, so daß keine völlige Abtötung der Pilze erfolgt. Das würde bedeuten, daß die Amidverbindungen der Formel II die alternative Atmung hemmen. Es ist daher anzunehmen, daß die Kombination der beiden Wirkstoffe die Atmung über den Cytochrom-Komplex III als auch die alternative Atmung hemmet, so daß die Pilze vollständig abgetötet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder
verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl- und insbesondere C₁-C₆-Alkylgruppen.
Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl,
Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,
3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methyl-

WO 97/10716

PCT/EP96/04151

propyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

6

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethyl/oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

- Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl.
- 15 Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C3-C12-Alkenylgruppen und insbesondere C3-C6-Alkenylgruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 20 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-25 pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-bute-30 nyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-35 Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl.

30

Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.

Die Alkinylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkinyl-5 gruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und verzweigte C3-C12-Alkinylgruppen und insbesondere C3-C6-Alkinylgruppen. Beispiele für Alkinylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 10 1.1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-15 Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Die obigen Ausführungen zur Alkenylgruppe und deren Halogen-20 substituenten sowie zur Alkinylgruppe gelten in entsprechender Weise für Alkenyloxy und Alkinyloxy.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_3 - C_6 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

Cycloalkenyl steht vorzugsweise für eine C_4-C_6 -Cycloalkenylgruppe, wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Wenn die Cycloalkenylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugweise 1 bis $3 C_1-C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Bei einer Cycloalkoxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine $C_5-C_6-C_9$ cloalkoxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkoxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugs-

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

8

weise 1 bis 3 C1-C4-Alkylreste als Substituenten auf.

Bei der Cycloalkenyloxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5 - C_6 -Cycloalkenyloxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkenyloxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

Hetaryl steht vorzugsweise für einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus, der 1, 2 oder 3 Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter N, O und S. Insbesondere handelt es sich dabei um Pyridinyl, Pyrimidinyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Oxazolyl, Isoxazol, Isothiazolyl, Imidazolyl, Pyrrolyl, Furanyl, Thienyl oder Triazolyl.

Heterocyclyl steht vorzugsweise für einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus, der 1, 2 oder 3 Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter N, O und S. Insbesondere handelt es sich dabei um die Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydroderivate der unter "Hetaryl" genannten Reste. Bevorzugt sind Pyrrolidinyl, Tetrahydrofuranyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Isoxazolidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl.

25

30

20

5

Wenn A in der Formel II für eine Phenylgruppe steht, so kann diese einen, zwei oder drei der oben erwähnten Substituenten in beliebiger Position aufweisen. Vorzugsweise sind diese Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt weist die Phenylgruppe einen Substituenten in 2-Position auf.

Wenn A für einen 5-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich 35 insbesondere um einen Furyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Oxazolyl-, Thienyl-, Triazolyl- oder Thiadiazolylrest oder um die entsprechenden Dihydro- oder Tetrahydroderivate davon. Ein Thiazolyl- oder Pyrazolylrest ist bevorzugt.

Wenn A für einen 6-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich 5 dabei insbesondere um einen Pyridylrest oder einen Rest der Formel:

10

worin einer der Reste X und Y für O, S oder NR^9 steht, wobei R^9 für H oder Alkyl steht und der andere der Reste X und Y für CH_2 , S, SO, SO₂ oder NR^9 steht. Die gestrichelte Linie bedeutet, daß gegebenenfalls eine Doppelbindung vorhanden sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus um einen Pyridylrest, insbesondere einen 3-Pyridylrest, oder um einen Rest der Formel

20

15

25

worin X für CH2, S, SO oder SO2 steht.

- Die erwähnten heterocyclischen Reste können gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten aufweisen, wobei diese Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl oder Trifluormethyl.
- 35 Besonders bevorzugt steht A für einen Rest der Formeln:

15
$$\mathbb{R}^7$$
 \mathbb{S} \mathbb{R}^6 \mathbb{R}^9 \mathbb{R}^8 \mathbb{C} \mathbb{H}_3 \mathbb{C} \mathbb{H}_3 \mathbb{C} \mathbb{H}_3

20

25

30

worin \mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^4 , \mathbb{R}^6 , \mathbb{R}^7 , \mathbb{R}^8 und \mathbb{R}^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, CHF_2 oder CF_3 stehen.

Der Rest \mathbb{R}^1 in der Formel II steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Der Rest R^2 in der Formel II steht vorzugsweise für einen Phenylrest. Vorzugsweise weist R^2 mindestens einen Substituenten auf,

der insbesondere bevorzugt in 2-Stellung vorhanden ist. Vorzugsweise ist der Substituent (oder sind die Substituenten) ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Halogen oder Phenyl.

Die Substituenten des Restes R² können ihrerseits wieder substituiert sein. Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten können dabei partiell oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sein. Vorzugsweise weisen sie 1, 2 oder 3 Fluor- oder Chloratome auf. Wenn der Substituent des Restes R^2 eine Phenylgruppe ist, so kann diese vorzugsweise mit 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Chloratomen, und/oder mit einem Rest substituiert sein, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Alkyl und Alkoxy. Besonders bevorzugt ist die Phenylgruppe mit einem Halogenatom in p-Position substituiert, d.h. der besonders bevorzugte Substituent des Restes R2 ist ein p-halogensubstituierter Phenylrest. Der Rest R2 kann auch mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert sein, wobei dieser Ring seinerseits 1 bis 3 Alkylsubstituenten aufweisen kann. R^2 steht dann beispielsweise für Indanyl, Thiaindanyl und Oxaindanyl. Bevorzugt sind Indanyl und 2-Oxaindanyl, die insbesondere über die 4-Stellung an das Stickstoffatom gebunden sind.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Wirkstoff I um eine Verbindung der Formel IA oder IB:

25

30

35

20

5

10



IA

ΙB

in denen für eine Doppel- oder Einfachbindung steht;

R' für $-C[CO_2CH_3]=CHOCH_3$, $-C[CO_2CH_3]=NOCH_3$,

30

- -C[CONHCH₃]=NOCH₃, -C[CO₂CH₃]=CHCH₃, -C[CO₂CH₃]=CHCH₂CH₃, -C[COCH₃]=NOCH₃, -C[COCH₂CH₃]=NOCH₃, -N(OCH₃)-CO₂CH₃,
- $-N(CH_3)-CO_2CH_3$ oder $-N(CH_2CH_3)-CO_2CH_3$ steht;
- für einen organischen Rest, welcher direkt oder über eine Oxy-, Mercapto-, Amino-, oder Alkylaminogruppe gebunden ist, steht oder
- zusammen mit einer Gruppe X und dem Ring Q bzw. T, an den sie gebunden sind, ein ggf. substituiertes bicyclisches, partiell oder vollständig ungesättigtes System, welches neben Kohlenstoffringgliedern 1, 2 oder 3 Heteroatome, unabhängig ausgewählt unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, enthalten kann;
- $\begin{array}{lll} R^x & \text{ für } -\text{OC}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHOCH}_3, & -\text{OC}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHCH}_3, \\ & -\text{OC}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHCH}_2\text{CH}_3, & -\text{SC}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHOCH}_3, \\ & -\text{SC}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHCH}_3, & -\text{SC}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHCH}_2\text{CH}_3, \\ & -\text{N}(\text{CH}_3) \, \text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHOCH}_3, & -\text{N}(\text{CH}_3) \, \text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{NOCH}_3, \\ & -\text{CH}_2\text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{CHOCH}_3, & -\text{CH}_2\text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3] = \text{NOCH}_3 \, \text{ oder} \\ & -\text{CH}_2\text{C}[\text{CONHCH}_3] = \text{NOCH}_3 \, \text{ steht}; \end{array}$
 - Ry für Sauerstoff, Schwefel, =CH- oder =N- steht;
- 25 n für 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei die Reste X gleich oder verschieden sein können, wenn n > 1 ist;
 - Y für Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio steht oder
- wenn n > 1 ist, eine an zwei benachbarte C-Atome des Phenylrings gebundene C_3 - C_5 -Alkylen-, C_3 - C_5 -Alkenylen-, $Oxy-C_2$ - C_4 -alkylen-, $Oxy-C_1$ - C_3 -alkylenoxy-, $Oxy-C_2$ - C_4 -alkenylen-, $Oxy-C_2$ - C_4 -alkenylenoxy- oder Butadiendiyl-gruppe bedeutet, wobei diese Ketten ihrerseits ein bis

30

35

drei Reste tragen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und Alkylthio;

- 5 Y für =C- oder -N- steht;
 - g für Phenyl, Pyrrolyl, Thienyl, Furyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Triazolyl, Pyridinyl, 2-Pyridonyl, Pyrimidinyl oder Triazinyl steht; und
 - für Phenyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl oder Triazinyl steht.
- Bei dem Substituenten R" handelt es sich dabei insbesondere um 15 einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Hetaryl-, Arylalkyl-, Hetarylalkenyl-, Arylalkenyl-, Arylalkinyl Hetarylalkyl-, oder Hetarylalkinylrest, der ggf. von einer oder mehreren Gruppen unterbrochen ist, die ausgewählt sind unter O, S, SO, SO, NR (R = H oder Alkyl), CO, COO, OCO, CONH, NHCO und NHCONH oder um 20 einen Rest der wie unten definierten Formeln $CH_2ON = CR^{\alpha}CR^{\beta}$ oder $CH_2ON = CR^{\gamma}CR^{\delta} = NOR^{\epsilon}$. Gegebenenfalls weisen diese Reste auch einen oder mehrere (vorzugsweise 1, 2 oder 3) Substituenten auf, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Cyano, Halogenalkyl (insbesondere CF_3 und CHF_2), Hetaryl und 25 Aryl. Hetaryl und Aryl können ihrerseits wieder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, Halogenalkyl (insbesondere CF3 und CHF2), Phenyl, CN, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy und Halogenalkoxy.

Derartige Verbindungen und ihre Herstellung sind in der Literatur beschrieben, die in den nachfolgenden Tabellen I.1 bis I.8 angegeben ist. Dort nicht beschriebene Verbindungen können analog hergestellt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungs-

WO 97/10716

14

gemäßen Mittel eine Verbindung der Formel IA oder IB, worin R" für Aryloxy, Hetaryloxy, Aryloxymethylen, Hetaryloxymethylen, Arylethenylen oder Hetarylethenylen steht, wobei diese Reste gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CF₃, CHF₂, CN, Alkoxy und Phenyl, das seinerseits 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, CF₃, CHF₂, Phenyl, CN, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy und Halogenalkoxy;

10

oder R" für

steht,

 $CH_2ON = CR^{\alpha}R^{\beta}$ oder $CH_2ON = CR^{\gamma}CR^{\delta} = NOR^{\epsilon}$

15

wobei R^{α} für Alkyl steht;

 R^{β} für Phenyl, Pyridyl oder Pyrimidyl steht, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkoxy, CF₃ und CHF₂;

 R^{γ} für Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl oder Wasserstoff steht;

25

30

35

20

Für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Di-Alkylamino, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio, Alkenylamino, N-Alkenyl-N-alkylamino, Alkinyl, Alkinyloxy, Alkinylthio, Alkinylamino, N-Alkinyl-N-alkylamino, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können und/ oder 1, 2 oder 3 Reste tragen können, die unabhängig ausgewählt sind unter Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkenyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-alkoxy, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetaryl-

PCT/EP96/04151

15

alkoxy, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 Gruppen tragen können, die unabhängig ausgewählt sind unter Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkenyl und Alkenyloxy;

oder

5

10

15

20

für Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino, N-Heterocyclyl-N-alkylamino, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino oder N-Hetaryl-N-alkylamino steht, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 Gruppen tragen können, die unabhängig ausgewählt sind unter Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkenyl, Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy, wobei die aromatischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro;

25

R' für Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert ein können und/oder 1, 2 oder 3 der folgenden Reste tragen können: Cyano, Alkoxy, Cycloalkyl.

30

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IA oder IB, worin R" eine der folgenden Bedeutungen besitzt:

35

 a) Phenyloxymethylen, Pyridinyloxymethylen, Pyrimidinyloxymethylen oder Pyrazolyloxymethylen, wobei der

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

16

aromatische Rest gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CF₃, CHF₂,

-C(CH₃)=NOCH₃, und Phenyl, das gegebenenfalls mit 1, 2 oder 3 Halogenatomen und/oder Alkylgruppen substituiert ist;

- b) Phenoxy oder Pyrimidinyloxy, das gegebenenfalls mit 1, 2 oder 3 Halogenatomen oder einem Phenoxyrest, der gegebenenfalls einen Halogen- oder Cyanosubstituenten aufweist, substituiert ist;
- c) Phenylethenylen oder Pyrazolylethenylen, wobei der Phenyloder Pyrazolylrest gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, CF₃, CHF₂ und Phenyl.
 - d) $CH_2ON=CR^{\alpha}R^{\beta}$.

5

10

15

25

worin R^{α} für Alkyl steht; und

 R^{β} für Phenyl, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander augewählt sind unter Alkyl, Halogen, CF_3 und CHF_2 , oder für Pyrimidinyl steht, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkoxyreste substituiert ist;

e) $CH_2ON=CR^{\gamma}CR^{\delta}=NOR^{\epsilon}$,

worin R^{γ} für Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht; R^{δ} für Alkyl, Cyano, Halogen, Alkoxy, Alkenyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Halogenatome substituiert ist, steht; und

35 R' für Alkyl steht.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel IA, worin Q für Phenyl steht und n für 0 steht.

Besonders geeignete Wirkstoffe I sind in den nachfolgenden Tabel-5 len zusammengestellt.

Tabelle I.1A

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -C(CO₂CH₃)=CHOCH₃ steht, n den Wert O hat, R" für ggf. substituiertes (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. substituierte (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

Literatur qqf. subst. (Het)aryl 15 Nr. EP-A 226 917 2-CH3-C6H4 I.1A-1 EP-A 226 917 $2,5-(CH_3)_2-C_6H_3$ I.1A-2 $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ EP-A 386 561 I.1A-3 $2-CH_2CH_2CH_3$, $6-CF_3$ -pyrimidin-4-yl EP-A 407 873 I.1A-4 EP-A 226 917 $2, 4-(CH_3)_2-C_6H_3$ 20 I.1A-5

Tabelle I.1B:

Verbindungen der Formel IA, in denen R' für -C(CO2CH3)=CHOCH3

steht, Q Phenyl bedeutet, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst.

(Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.1B-1 | С ₆ Н ₅ | EP-A 178 826 |
| I.1B-2 | 6-[2-CN-C ₆ H ₄ -0]-pyrimidin-4-yl | EP-A 382 375 |

Tabelle I.1C:

Verbindungen der Formel IA, in denen R' für -C(CO₂CH₃)=CHOCH₃ steht, Q Phenyl bedeutet, n den Wert O hat, R'' für ggf. subst.

10 (Het)aryl-ethenylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

15

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.1C-1 | 1-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃), 5-CF ₃ -pyrazol-4- yl | EP-A 528 245 |
| I.1C-2 | 1-(4-Cl-C ₆ H ₄)-pyrazol-4-yl | EP-A 378 755 |
| I.1C-3 | 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 203 606 |
| I.1C-4 | 3-C1-C ₆ H ₄ | EP-A 203 606 |
| I.1C-5 | 4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ | EP-A 203 606 |

20 Tabelle I.1D:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHOCH_3$ steht, n den Wert O hat, R'' für $CH_2ON=CR^\alpha R^\beta$ steht, wobei R^α und R^β die folgende Bedeutung haben

25

| Nr. | Rα | R [₿] | Literatur |
|--------|-----------------|--|----------------|
| I.1D-1 | СН3 | 4-C1-C ₆ H ₄ | EP-A 370 629 |
| I.1D-2 | сн ₃ | 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 370 629 |
| I.1D-3 | CH ₃ | 4-OCH ₂ CH ₃ -pyrimidin-2- yl | WO-A 92/18,487 |

Tabelle I.1E:

5

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHOCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für $CH_2ON=CR^{\gamma}CR^{\delta}=NOR^{\epsilon}$ steht, wobei R^{γ} , R^{δ} und R^{ϵ} die folgende Bedeutung haben

| | Nr. | R^{γ} | Rδ | R [¢] | Literatur |
|----|----------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| | I.1E-1 | СН3 | СН3 | сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| 15 | I.1E-2 | СН3 | СН3 | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| | I.1E-3 | СН3 | C ₆ H ₅ | сн3 | WO-A 95/21153 |
| | I.1E-4 | CH ₃ | C ₆ H ₅ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| | I.1E-5 | CH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | CH ₃ | WO-A 95/21153 |
| | I.1E-6 | СН3 | 4-C1-C ₆ H ₄ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| 20 | <u> </u> | | | | |

Tabelle I.2A:

25

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=NOCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.2A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 253 213 |
| I.2A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 400 417 |
| I.2A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 400 417 |
| I.2A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | EP-A 400 417 |
| I.2A-5 | 2-C1, 5-CH ₃ -C ₆ H ₃ | EP-A 400 417 |
| I.1A-6 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | EP-A 386 561 |

10 Tabelle I.2B:

5

20

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für - C(CO₂CH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.2B-1 | С ₆ H ₅ | EP-A 253 213 |
| I.2B-2 | 6-[2-CN-C ₆ H ₄ -0]-pyrimidin-4-yl | EP-A 468 684 |

Tabelle I.2C:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=NOCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für $CH_2ON=CR^\alpha R^\beta$ steht, wobei R^α und R^β die folgende Bedeutung haben

| Nr. | R^{α} | R ^β | Literatur |
|--------|-----------------|--|--------------|
| I.2C-1 | CH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| I.2C-2 | СН3 | 3-C1-C6H4 | EP-A 463 488 |
| I.2C-3 | сн3 | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| I.2C-4 | СН3 | 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| I.2C-5 | CH ₃ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| I.2C-6 | СН3 | 4-OCH ₂ CH ₃ -pyrimidin-2- yl | EP-A 472 300 |
| I.2C-7 | сн ₃ | 3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 463 488 |

15

5

Tabelle I.2D:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=NOCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für $CH_2ON=CR^\gamma CR^\delta=NOR^\epsilon$ steht, wobei R', R' und R' die folgende Bedeutung haben

| Nr. | R^{γ} | R^{δ} | R [¢] | Literatur |
|--------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| I.2D-1 | CH ₃ | СН3 | СН3 | WO-A 95/21153 |
| I.2D-2 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | WO-A 95/21153 |
| I.2D-3 | СН3 | C ₆ H ₅ | СН3 | WO-A 95/21153 |
| I.2D-4 | СН3 | C ₆ H ₅ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| I.2D-5 | СН3 | 4-C1-C6H4 | сн3 | WO-A 95/21153 |
| I.2D-6 | СН3 | 4-C1-C ₆ H ₄ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |

20

Tabelle I.3A:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -C(CONHCH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| | Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|----|--------|--|---------------|
| 10 | I.3A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 477 631 |
| | I.3A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 477 631 |
| | I.3A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 477 631 |
| | I.3A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | EP-A 477 631 |
| | I.3A-5 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | EP-A 579 124 |
| 15 | I.3A-6 | 1-[4-C1-C ₆ H ₄]-pyrazol-3-yl | WO-A 94/19331 |
| | I.3A-7 | 1-{2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ }-pyrazol-3-yl | WO-A 94/19331 |

Tabelle I.3B:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -C(CONHCH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert O hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

25

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur | |
|--------|--|----------------|--|
| I.3B-1 | C ₆ H ₅ | EP-A 398 692 | |
| I.3B-2 | 6-[2-CN-C ₆ H ₄ -0]-pyrimidin-4-yl | GB-A 2 253 624 | |

Tabelle I.3C:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für 5 -C(CONHCH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-ethenylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

| 10 | Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur | | |
|----|--------|--|------------------|--|--|
| | I.3C-1 | 1-[2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃], 5-CF ₃ -pyrazol-4- | DE-A 44 23 615.8 | | |
| | | yl | | | |

Tabelle I.3D:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CONHCH_3)=NOCH_3$ steht, n den Wert O hat, R'' für $CH_2ON=CR^{\alpha}R^{\beta}$ steht, wobei R^{α} und R^{β} die folgende Bedeutung haben

| | Nr. | Rα | R^{β} | Literatur |
|----|--------|-----------------|--|----------------|
| 0 | I.3D-1 | СН3 | 4-C1-C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| | I.3D-2 | СН3 | 3-C1 ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| | I.3D-3 | СН3 | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 585 751 |
| | I.3D-4 | СН3 | 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 585 751 |
| | I.3D-5 | CH ₃ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 463 488 |
| 25 | I.3D-6 | CH ₃ | 3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 463 488 |
| | I.3D-7 | СН3 | 2-OCH ₂ CH ₃ -pyrimidin-2- | WO-A 92/13,830 |
| | | | yl | |

Tabelle I.3E:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -C(CONHCH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für 5 CH₂ON=CR^γCR^δ=NOR^ϵ steht, wobei R^γ, R^δ und R^ϵ die folgende Bedeutung haben

| f | | | | | |
|----|--------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| | Nr. | Rγ | R ^δ | R [€] | Literatur |
| | I.3E-1 | СН ₃ | СН ₃ | CH ₃ | WO-A 95/21154 |
| 10 | I.3E-2 | СН3 | CH ₃ | СН ₂ СН ₃ | WO-A 95/21154 |
| | I.3E-3 | СН3 | С ₆ Н ₅ | сн ₃ | WO-A 95/21154 |
| | I.3E-4 | СН ₃ | С ₆ Н ₅ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21154 |
| | I.3E-5 | CH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | СН3 | WO-A 95/21154 |
| | I.3E-6 | СH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | СН ₂ СН ₃ | WO-A 95/21154 |
| 15 | I.3E-7 | CH ₃ | 4-F-C ₆ H ₄ | CH ₃ | WO-A 95/21154 |

Tabelle I.4A:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für 20 -C(CO₂CH₃)=CHCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|------------------|
| I.4A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 280 185 |
| I.4A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 513 580 |
| I.4A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 513 580 |
| I.4A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | EP-A 513 580 |
| I.4A-5 | 2-C1, 5-CH ₃ -C ₆ H ₃ | EP-A 513 580 |
| I.4A-6 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | EP-A 513 580 |
| I.4A-7 | 1-[4-C1-C ₆ H ₄]-pyrazol-3-yl | DE-A 44 15 483.6 |

15

5

Tabelle I.4B:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

20

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|-------------------------------|--------------|
| I.4B-1 | C ₆ H ₅ | EP-A 513 580 |

Tabelle I.4C:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für $CH_2ON=CR^\gamma CR^\delta=NOR^\epsilon$ steht, wobei R^γ , R^δ und R' die folgende Bedeutung haben

| Nr. | R ^γ | R ^δ | Rf | Literatur |
|--------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| I.4C-1 | СН3 | CH ₃ | сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| I.4C-2 | CH ₃ | CH ₃ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| I.4C-3 | СH ₃ | С ₆ н ₅ | CH ₃ | WO-A 95/21153 |
| I.4C-4 | CH ₃ | С ₆ н ₅ | СН ₂ СН ₃ | WO-A 95/21153 |
| I.4C-5 | СН3 | 4-C1-C6H4 | СН3 | WO-A 95/21153 |
| I.4C-6 | CH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | СН ₂ СН ₃ | WO-A 95/21153 |

10 Tabelle I.5A:

5

15

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHCH_2CH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| | Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|----|--------|--|--------------|
| | I.5A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 513 580 |
| | I.5A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 513 580 |
| 20 | I.5A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 513 580 |
| | I.5A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | EP-A 513 580 |
| | I.5A-5 | 2-C1, 5-CH ₃ -C ₆ H ₃ | EP-A 513 580 |
| | I.5A-6 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | EP-A 513 580 |

25 Tabelle I.5B:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHCH_2CH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst.

(Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|-------------------------------|--------------|
| I.5B-1 | C ₆ H ₅ | EP-A 513 580 |

Tabelle I.5C:

5

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(CO_2CH_3)=CHCH_2CH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für $CH_2ON=CR^\gamma CR^{\delta}=NOR^\epsilon$ steht, wobei R^γ , R^δ und R^ϵ die folgende Bedeutung haben

| 15 | Nr. | R^{γ} | R^{δ} | R [¢] | Literatur |
|----|--------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| | I.5C-1 | сн3 | CH ₃ | сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| | I.5C-2 | СН3 | сн ₃ | СН ₂ СН ₃ | WO-A 95/21153 |
| | I.5C-3 | СН3 | C ₆ H ₅ | СН3 | WO-A 95/21153 |
| ı | I.5C-4 | CH ₃ | C ₆ H ₅ | сн ₂ сн ₃ | WO-A 95/21153 |
| 20 | I.5C-5 | CH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | СН3 | WO-A 95/21153 |
| | I.5C-6 | CH ₃ | 4-C1-C ₆ H ₄ | CH ₂ CH ₃ | WO-A 95/21153 |

Tabelle I.6A

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -C(COCH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.6A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 498 188 |
| I.6A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 498 188 |
| I.6A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 498 188 |
| I.6A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | EP-A 498 188 |
| I.6A-5 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | EP-A 498 188 |

Tabelle I.6B:

10

5

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(COCH_3)=NOCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

15

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.6B-1 | C ₆ H ₅ | EP-A 498 188 |
| I.6B-2 | 6-[2-CN-C ₆ H ₄ -O]-pyrimidin-4-yl | EP-A 498 188 |

20

Tabelle I.7A:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -C(COCH₂CH₃)=NOCH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst.

(Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.7A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | EP-A 498 188 |
| I.7A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 498 188 |
| I.7A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | EP-A 498 188 |
| I.7A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | EP-A 498 188 |
| I.7A-5 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | EP-A 498 188 |

Tabelle I.7B:

10

5

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-C(COCH_2CH_3)=NOCH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxy steht, wobei die ggf. subst. (Het)arylgruppe die folgende Bedeutung hat

15

| Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|--------|--|--------------|
| I.7B-1 | C ₆ H ₅ | EP-A 498 188 |
| I.7B-2 | 6-[2-CN-C ₆ H ₄ -O]-pyrimidin-4-yl | EP-A 498 188 |

20

25

Tabelle I.8A:

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für -N(OCH₃)-CO₂CH₃ steht, n den Wert 0 hat, R'' für ggf. subst. (Het)aryl-oxymethylen steht, wobei die ggf. subst. (Het)aryl-gruppe die folgende Bedeutung hat

| | Nr. | ggf. subst. (Het)aryl | Literatur |
|----|---------|--|------------------|
| 5 | I.8A-1 | 2-CH ₃ -C ₆ H ₄ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-2 | 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-3 | 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-4 | 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-5 | 2-C1, 5-CH ₃ -C ₆ H ₃ | WO-A 93/15,046 |
| 10 | I.8A-6 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-7 | $2-CH_3$, $4-C[CH_3]=NOCH_2CH_3-C_6H_3$ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-8 | $2-CH_3$, $4-C[CH_2CH_3]=NOCH_3-C_6H_3$ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-9 | $2-CH_3$, $4-C[CH_2CH_3]=NOCH_2CH_3-C_6H_3$ | WO-A 93/15,046 |
| | I.8A-10 | 1-[4-C1-C ₆ H ₄]-pyrazol-3-yl | DE-A 44 23 612.3 |

Tabelle I.8B:

15

Verbindungen der Formel IA, in denen Q Phenyl bedeutet, R' für $-N (OCH_3) = CO_2CH_3$ steht, n den Wert 0 hat, R'' für $CH_2ON = CR^\alpha R^\beta$ steht, wobei R^α und R^β die folgende Bedeutung haben

20

| Nr. | Rα | $R^{oldsymbol{eta}}$ | Literatur |
|--------|-----|--|----------------|
| I.8B-1 | СН3 | 3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ | WO-A 93/15,046 |

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel II, worin A die folgenden Bedeutungen besitzt: Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind

unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht A für:
Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen,
Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio,
Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluor-methyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

10

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-0xid oder 4,4-Dioxid davon;

15

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch 20 Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

30

25

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel II, worin \mathbb{R}^2 für eine Phenylgruppe steht, die gegebenen-

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

32

falls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel II, worin \mathbb{R}^2 für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist: $C_3-C_6-Alkyl$, $C_5-C_6-Cycloalkenyl$, $C_5-C_6-Cycloalkenyl$, $C_5-C_6-Cycloalkyloxy$, $C_5-C_6-Cycloalkenyl$, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 $C_1-C_4-Alkyl-$ gruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio und C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, substituiert ist,

Indanyl oder Oxaindanyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert ist.

20 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel IIa,

worin

35

10

15

A für

5
$$R^{3} \qquad (A1) \qquad (A2) \qquad (A3)$$

$$R^{5} \qquad CH_{3} \qquad R^{7} \qquad S \qquad R^{4} \qquad (A6)$$

25 steht;

15

35

x für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂) steht,

30 R³ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

 R^6 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R7 für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

34

R⁸ für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl
oder Chlor steht,

 R^{10} für $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Alkylthio$ oder Halogen steht.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel IIb

10

5

15

worin

R⁴ für Halogen steht und

R¹¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

20

30

35

Brauchbare Amidverbindungen sind in der EP-A-545 099 und 589 301, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, genannt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I ist beispiels-25 weise aus der EP-A-545 099 oder 589 301 bekannt oder kann nach analogen Verfahren erfolgen.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, setzt man die Wirkstoffe in einem Gewichtsverhältnis ein, das im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, liegt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einem wie oben definierten Mittel behandelt, wobei die Anwendung der

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

35

5

10

Wirkstoffe gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht 15 oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgier-20 mitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine 25 (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (2.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie 30 nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

35 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phe-

nol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole, sowie Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isoctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 30 Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe im Gewichtsverhältnis von 1:1 enthalten, sind:
 - I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
 - II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;

III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;

- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
 - VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92
 25 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen
 Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute
 Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann; IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-

WO 97/10716

PCT/EP96/04151

38

kondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen Botrytis aus. Sie sind zum Teil
systemisch wirksam, (d.h. sie können von der behandelten Pflanze
ohne Wirkungsverlust aufgenommen und gegebenenfalls in der Pflanze transportiert werden) und können als Blatt- und Bodenfungizide
eingesetzt werden.

10

5

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie

15 Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Die Mittel werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

25

30

20

Speziell eignen sich die Mittel zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,

Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,

Podosphaera leucotricha an Äpfeln,

Uncinula necator an Reben,

Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,

Helminthosporium-Arten an Getreide,

35 Septoria nodorum an Weizen,

Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren und Reben,

Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste,
Pyricularia oryzae an Reis,
Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
Monilinia-Arten in Obst,
Sclerotinia-Arten in Raps und Gemüse.

Die Anwendung gegen Botrytis ist bevorzugt.

10

Die Mittel können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt werden, z.B. gegen Paecilomyces variotii.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 15 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff pro ha.

20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als 25 Fungizide auch andere Wirkstoffe enthalten, z.B. Herbizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Fungizide oder auch Düngemittel.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen 30 eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemä-Ben Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

35 Schwefel,

Dithiocarbonate und deren Derivate, wie

```
Ferridimethyldithiocarbamat,
    Zinkdimethyldithiocarbamat,
    Zinkethylenbisdithiocarbamat,
    Manganethylenbisdithiocarbamat,
    Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat,
    Tetramethylthiuramdisulfide,
    Ammoniak-Komplex von Zink-(N, N-ethylen-bis-dithiocarbamat),
    Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat).
    Zink-(N, N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
10
    N, N'-Polypropylen-bis(thiocarbamoyl)-disulfid,
    Nitroderivate, wie
    Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
    2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
    2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,
    5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester:
15
    heterocyclische Substanzen, wie
    2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
    2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
    O, O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
20
    5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl)]-3-phenyl-1,2,4-tria-
    zol,
    2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
    2-Thio-1, 3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin,
    1-(Butylcarbamoyl)2-benzimidazol)-carbaminsäuremethylester,
25
    2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
    2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
    2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
    N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
    N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
    N-Trichlormethylthio-phthalimid,
30
    N-Dichlorfluormethylthio-N', N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
     diamid.
     5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,
     2-Rhodanmethylthiobenzothiazol,
    1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
35
     4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
```

```
Pyridin-2-thio-1-oxid,
    8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
    2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
    2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid.
   2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäureanilid,
    2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
    2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
    2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
    2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
    N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
    2-Methyl-benzoesäureanilid,
    2-Jod-benzoesäureanilid,
    N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetat,
    Piperazin-1, 4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid,
    1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
15
    2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
    2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
    N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmor-
    pholin,
    N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
20
    1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl)-
    1H, 1, 2, 4-triazol
    1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl)-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-
    1,2,4-triazol
    N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harn-
25
    stoff,
    1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-
    butanon,
     1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-
    butanol,
     \alpha-(2-Chlorphenyl)-\alpha-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol,
     5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
    Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
     1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
    1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
     sowie verschiedene Fungizide, wie
```

Dodecylguanidinacetat,

3-[3-(3,5-Dimethyl)-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)]glutarimid, Hexachlorbenzol,

DL-Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,

5 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,

3-[3,5-Dichlorphenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl]-1,3-oxazolidin-2,4-dion,

3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbon-säureimid,

2-Cyano[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
2,4-Difluor-α-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,

20 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl-1H-1,2,4-triazol.

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wird anhand der folgenden Anwendungsbeispiele erläutert, wobei als Wirkstoffe I die Verbindungen der Formeln I.1 bis I.5

25

35

10

1.3

1.4

15

20

und als Amidverbindungen die Verbindungen der Formeln II.1 und II.2

zur Anwendung kommen.

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

45

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprikaschoten

5 Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der
Trockensubstanz enthielt, tropfnaß besprüht. 2 Stunden nach dem
Antrocknen des Spritzbelages wurden die Fruchtscheiben mit einer
Sporensuspension von Botrytis cinerea, die 1,7 x 10⁶ Sporen pro
10 ml einer 2 %igen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Die inokulierten Fruchtscheiben wurden anschließend in feuchten Kammern
bei 18°C 4 Tage inkubiert. Dann erfolgte visuell die Auswertung
der Botrytis-Entwicklung auf den befallenen Fruchtscheiben
(100 % Befall).

15

20

25

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Fruchtfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| Wirkstoff | Wirkstoffkonze | Wirkstoffkonzentration in ppm | Wirkungsgrad in % der Kontrolle | in % der lle |
|----------------------------|----------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| | I.1 - I.3 | 11.1 | beobachtet | berechnet* |
| Kontrolle (unbehandelt) | - | - | 0 | 1 |
| 11.1 | 15 7,5 | | 50 20 | |
| 1.1 | 5 2,5 | | 25 15 | |
| 1.2 | 5 2,5 | | , 20 10 | |
| 1.3 | 5 2,5 | | 5 | |
| 1.1 + 11.1 | 5 2,5 | 15 7,5 | 99 97 | 62 32 |
| I.2 + II.1 | 5 | 15 | 96 | 55 |
| I.3 + II.1 | 5 2,5 | 15 7,5 | 86 60 | 52 20 |

berechnet nach der Colby-Formel

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

47

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete additive Wirkungsgrad, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

5

Anwendungsbeispiel 2

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis einerea besprüht und bei 22 - 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätte bedeckten (Befall 96 %).

20

25

30

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

48

| Wirkstoff | | toff- cration ppm | Wirkungs % der Ko | sgrad in |
|---------------------------------|----------|-------------------------|----------------------|------------|
| | I.1-I.5 | II.2 | beobachtet | berechnet* |
| Kontrolle (unbe- handelt) | | | 0 | |
| II.2 | | 24 6 1,5 | 87 79 28 | |
| I.1 | 2 0,5 | | 0 | |
| 1.2 | 2 0,5 | | 0 | |
| 1.3 | 2 0,5 | | 0 | |
| I.4 | 2 0,5 | | 0 | |
| I.5 | 2 0,5 | | 0 | |
| I.1 + II.2 | 2 0,5 | 6 1,5 | 100 100 | 87 79 |
| I.2 + II.2 | 2 0,5 | 6 1,5 | 100 99 | 87 79 |
| I.3 + II.2 | 2 0,5 | 6 1,5 | 100 99 | · 87 |
| I.4 + II.2 | 2 0,5 | 6 1,5 | 100 100 | 87 79 |
| I.5 + II.2 | 2 0,5 | 6 1,5 | 99 90 | 87 79 |

[•] berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete additive Wirkungsgrad, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

5

Entsprechende Ergebnisse erhält man, wenn man als Amidverbindung eine der in der folgenden Tabelle 3 genannten Verbindungen der Formel Ia:

10

15

worin A für

20

$$(A1) \qquad (A2) \qquad (A3)$$

25

$$R^{7} \underbrace{\prod_{N} S}_{R^{6}}$$

$$CH_{3}-N \underbrace{\prod_{N} R^{8}}_{R^{1}}$$
(A7)

35

steht,

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

50

oder eine andere der in der EP-A-545 099 und 589 301 genannten Einzelverbindungen und/oder eine der in den obigen Tabellen I.1 bis I.8 genannten Einzelverbindungen einsetzt.

phys. Daten [°C] - 116 - 144 - 157 - 117 86 1 156 142 115 114 95 × 3-01C3H7 4-0CH₃ 3-0CH3 2-0CH3 R10 3-F 3-C1 3-CH₃ 4-CH3 2-CH3 3-Br 4-C1 2-C1 1-1 2-F 2-F 4-5 2-F 4-5 R^9 R8 œ R6 R5 R4 CF, CH, CF3 2222 A 22 A 2 2 2 2 2 A2 A2 Ē Z ZZ 3.18 3.15 3.16 3.12 3.13 3.10 3.11 3.9 3.6 3.8 3.5

Tabelle 3

| N. | 4 | . p.3 | 104 | 20 | 94. | 10 | 8.4 | 0 5 | 012 | , | |
|------|----------------|------------|----------|----------|----------|--|------------|----------|-------------------|-----------------|------------------|
| 36 | | | | | Y. | × | | ¥ | X X | < | pnys. Daten (°C) |
| 3.50 | Ş | <u>. </u> | | _ | 1 | - | | ı | 2-F | CH2 | |
| 3.21 | ٨٦ | _ | - | - | - | <u>.</u> | <u>-</u> | <u>-</u> | 3-F | CH2 | |
| 3.22 | As | - | - | <u>,</u> | ŀ | <u> </u> | <u> </u> | | 4-6 | CB2 | |
| 3.23 | ٨٥ | - | - | <u>.</u> | _ | <u> </u> | | | 3-c1 | CH ₂ | |
| 3.24 | AJ | 1 | 1 | 1 | | Ŀ | <u>,</u> | , | 3-CH3 | CB2 | |
| 3.25 | ٨3 | 1 | _ | <u>.</u> | <u> </u> | <u> </u> | | | 2-F | S | |
| 3.26 | A3 | - | | | | <u> </u> | <u> </u> . | _ | 3-F | S | |
| 3.27 | A3 | - | <u> </u> | <u> </u> | <u>,</u> | , | <u>.</u> | | 4-F | S | |
| 3.28 | ۸s | - | 1 | | | | | | 3-C1 | S | |
| 3.29 | ٨٤ | _ | , | | , | <u> </u> | <u> </u> | , | 3-CH ₃ | s | |
| 3.30 | A ₃ | - | - | - | | <u> </u> | | _ | 2-F | 502 | |
| 3.31 | A3 | - | _ | - | - | 1 | , | | 3-F | 502 | |
| 3.32 | ٨٥ | _ | l | ı | 1 | - | | | 4-F | 202 | |
| 3.33 | ٨٤ | | 1 | | - | | | | 3-C1 | 502 | |
| 3.34 | A ₃ | _ | _ | - | - | _ | | | 3-CH ₃ | 502 | |
| 3.35 | As | 1 | - | , | CF, | CH ₃ | 1 | | 2-F | | |
| 3.36 | As | | , | , | CF3 | CHJ | , | | 3-F | , | |
| 3.37 | As | 1 | | | CF, | CH, | | | 4-5 | , | |
| 3.38 | A7 | _ | | | | | CB, | 2 | 2-F | , | |
| 3.39 | Α, | - | | , | , | | | 2 | 3-F | | |
| 3.40 | Α, | - | - | _ | , 1 | | Г | 2 | 4-5 | | |
| | Α, | | _ | - | - | _ | | | 2-E | <u> </u> | |
| 3.42 | Α, | • | | - | , | | CF, | CJ | 4-5 | , | |
| | | | | | | ŀ | | | | - | |

<u>Patentansprüche</u>

- Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend in einem
 festen oder flüssigen Träger
 - a) mindestens einen Wirkstoff I, der die Atmung am Cytochrom-Komplex III hemmt und
- 10 b) mindestens eine Amidverbindung der Formel II

$$A - CO - NR^1 - R^2$$

worin

15

20

A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S, steht; wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

25

R1 für ein Wasserstoffatom, Alkyl oder Alkoxy steht;

30

für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1 bis 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Phenyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy und Cycloalkenyloxy, und die zusätzlich durch 1 oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können

10

15

20

35

und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe ihrerseits 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter 0 und S, aufweisen kann,

ausgenommen die Verbindung der Formel II, worin

A für 2-Chlorpyridin-3-yl, $R^{\rm I}$ für H und $R^{\rm 2}$ für

stehen.

2. Mittel nach Anspruch 1, das als Wirkstoff I eine Verbindung 25 der Formel IA oder IB enthält



IA

in denen für eine Doppel- oder Einfachbindung steht;

10

15

20

25

- 55 $fur -C[CO_2CH_3] = CHOCH_3, -C[CO_2CH_3] = NOCH_3,$ R' -C[CONHCH₃]=NOCH₃, <math>-C[CO₂CH₃]=CHCH₃, -C[CO₂CH₃]=CHCH₂CH₃, $-C[COCH_3]=NOCH_3$, $-C[COCH_2CH_3]=NOCH_3$, $-N(OCH_3)-CO_2CH_3$, $-N(CH_3)-CO_2CH_3$ oder $-N(CH_2CH_3)-CO_2CH_3$ steht; für einen organischen Rest, welcher direkt oder über R" eine Oxy-, Mercapto-, Amino-, oder Alkylaminogruppe gebunden ist, steht oder zusammen mit einer Gruppe X und dem Ring Q bzw. T, an den sie gebunden sind, ein ggf. substituiertes bicyclisches, partiell oder vollständig ungesättigtes System, welches neben Kohlenstoffringgliedern 1, 2 oder 3 Heteroatome, unabhängig ausgewählt unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, enthalten kann; für $-OC[CO_2CH_3]=CHOCH_3$, $-OC[CO_2CH_3]=CHCH_3$, R^{x} $-OC[CO_2CH_3]=CHCH_2CH_3$, $-SC[CO_2CH_3]=CHOCH_3$, $-SC[CO_2CH_3]=CHCH_3$, $-SC[CO_2CH_3]=CHCH_2CH_3$, $-N(CH_3)C[CO_2CH_3]=CHOCH_3$, $-N(CH_3)C[CO_2CH_3]=NOCH_3$, $-CH_2C[CO_2CH_3]=CHOCH_3$, $-CH_2C[CO_2CH_3]=NOCH_3$ oder -CH₂C[CONHCH₃]=NOCH₃ steht; für Sauerstoff, Schwefel, =CH- oder =N- steht; R^y für 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei die Reste X gleich oder n verschieden sein können, wenn n > 1 ist; für Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Х Halogenalkoxy, Alkylthio steht oder wenn n > 1 ist, eine an zwei benachbarte C-Atome des
- Phenylrings gebundene C_3-C_5 -Alkylen-, C_3-C_5 -Alkenylen-, $Oxy-C_2-C_4$ -alkylen-, $Oxy-C_1-C_3$ -alkylenoxy-, $Oxy-C_2-C_4$ -alkenylenoxy- oder Butadiendiyl-

gruppe bedeutet, wobei diese Ketten ihrerseits ein bis drei Reste tragen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und Alkylthio;

5

- Y für =C- oder -N- steht;
- Q für Phenyl, Pyrrolyl, Thienyl, Furyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Triazolyl, Pyridinyl, 2-Pyridonyl, Pyrimidinyl oder Triazinyl steht; und
 - T für Phenyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl oder Triazinyl steht.

15

10

- 3. Mittel nach Anspruch 2, das als Wirkstoff I eine Verbindung 20 der Formel IA oder IB enthält, worin R" für Aryloxy, Hetaryloxy, Aryloxymethylen, Hetaryloxymethylen, Arylethenylen oder Hetarylethenylen steht, wobei diese Reste gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CF3, CHF2, 25 CN, Alkoxy und Phenyl, das seinerseits 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, CF3, CHF₂, Phenyl, CN, Phenoxy, Alkyl, Alkoxy und Halogenalkoxy;
- 30 oder R" für

 $\label{eq:ch2on=cr} {\tt CH_2ON=CR^\alpha R^\beta} \qquad {\tt oder} \qquad {\tt CH_2ON=CR^\gamma CR^\delta=NOR^\epsilon}$ steht,

35 wobei R^{α} für Alkyl steht;

 R^{β} für Phenyl, Pyridyl oder Pyrimidyl steht, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkoxy, CF2 und CHF2;

5

für Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl oder Wasserstoff steht;

für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Rδ Alkylamino, Di-Alkylamino, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio, 10 Alkenylamino, N-Alkenyl-N-alkylamino, Alkinyl, Alkinyloxy, Alkinylthio, Alkinylamino, N-Alkinyl-N-alkylamino, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können und/ oder 1, 2 oder 3 Reste tragen können, die unabhängig ausgewählt sind unter Cyano, 15 Nitro, Hydroxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkenyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-alkoxy, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylalkoxy, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder 20 vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 Gruppen tragen können, die unabhängig ausgewählt sind unter Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkenyl und Alkenyloxy;

25

30

35

oder für Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino, N-Heterocyclyl-N-alkylamino, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino oder N-Hetaryl-N-alkylamino steht, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 drei Gruppen tragen können, die unabhängig ausgewählt sind unter Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy,

Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkenyl, Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy, wobei die aromatischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro;

Ré für Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert ein können und/oder 1, 2 oder 3 der folgenden Reste tragen können: Cyano, Alkoxy, Cycloalkyl.

4. Mittel nach Anspruch 3, das als Wirkstoff I eine Verbindung der Formel IA oder IB enthält, worin R" für Aryloxy, Hetaryloxy, Aryloxymethylen, Hetaryloxymethylen, Arylethenylen oder Hetarylethenylen steht, wobei diese Reste gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CF3, CHF2, Alkoxy und Phenyl, das seinerseits 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, CF3, CHF2, Phenyl, CN und Phenoxy;

oder R" für

25 $CH_2ON = CR^{\alpha}R^{\beta}$ oder $CH_2ON = CR^{\gamma}CR^{\delta} = NOR^{\epsilon}$

steht,

30

wobei R^{α} für Alkyl steht;

 R^{β} für Phenyl oder Pyrimidinyl steht, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃ und CHF₂;

35 R^{γ} für Alkyl steht;

 R^δ für Alkyl oder Phenyl steht, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, CF $_3$ und CHF $_2$; und

5 R' für Alkyl steht.

10

30

35

- 5. Mittel nach Anspruch 3, das als Wirkstoff I eine Verbindung der Formel IA enthält, worin R" eine der folgenden Bedeutungen besitzt:
- a) Phenyloxymethylen, Pyridinyloxymethylen, Pyrimidinyloxymethylen oder Pyrazolyloxymethylen, wobei der aromatische Rest gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten
 aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind
 unter Alkyl, Halogen, CF₃, CHF₂, -C(CH₃)=NOCH₃, und
 Phenyl, das gegebenenfalls mit 1, 2 oder 3 Halogenatomen und/oder Alkylgruppen substituiert ist;
- phenoxy oder Pyrimidinyloxy, das gegebenenfalls mit 1,
 oder 3 Halogenatomen oder einem Phenoxyrest, der gegebenenfalls einen Halogen- oder Cyanosubstituenten aufweist, substituiert ist;
- c) Phenylethenylen oder Pyrazolylethenylen, wobei der
 Phenyl- oder Pyrazolylrest gegebenenfalls 1, 2 oder 3
 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, CF₃, CHF₂ und Phenyl;
 - d) $CH_2ON=CR^{\alpha}R^{\beta}$. worin R^{α} für Alkyl steht; und

 R^{β} für Phenyl, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CF_3 und CHF_2 , oder für Pyrimidinyl steht, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkoxyreste substituiert ist;

e) $CH_2ON=CR^{\gamma}CR^{\delta}=NOR^{\epsilon}$,

worin R^{γ} für Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht; R^{δ} für Alkyl, Cyano, Halogen, Alkoxy, Alkenyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Halogenatome substituiert ist, steht; und

R' für Alkyl steht.

- 10 6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei R' für $C[CO_2CH_3] = CHCH_3$ oder $C[CONHCH_3] = NOCH_3$ steht.
- Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, das als Wirkstoff
 I eine Verbindung der Formel IA enthält, worin Q für Phenyl
 steht und n für 0 steht.
 - 8. Mittel nach Anspruch 1, das als Wirkstoff I eine Verbindung der folgenden Formeln enthält:

20

5

30

5 H₃C O N O CH

1.2

10

CH₃ CH₃

20

25 CH₃
O CH₃
CH₃
CH₃

30

H₃C O H CH₃ CH

1.4

1.3

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

62

- 9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das als Amidverbindung eine Verbindung der Formel II enthält, in welcher der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:
- Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.
 - 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das als Amidverbindung eine Verbindung der Formel II enthält, in welcher der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-0xid oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-30 Stellung durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung

15

20

25

WO 97/10716 PCT/EP96/04151

durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

10

15

5

- 11. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das als Amidverbindung eine Verbindung der Formel II enthält, worin \mathbb{R}^2 für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der in Anspruch 1 genannten Substituenten.
- 12. Mittel nach Anspruch 11, wobei R² für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist:

20

 $C_5-C_6-Cycloalkenyl$, $C_5-C_6-Cycloalkyloxy$, $C_5-C_6-Cycloalkenyloxy$, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 $C_1-C_4-Alkylgruppen$ substituiert sein können, oder

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$ thio und $C_1-C_4-Halogenalkyl$ thio, substituiert ist.

30

13. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das als Amidverbindung eine Verbindung der Formel IIa enthält:

A— CO — NH—

$$R^{10}$$

worin

10

25

35 steht;

- x für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂)
 steht,
- für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,
- R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,
- R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,
- R^6 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
- 10 R⁷ für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,
 - R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,
 - R^9 für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
- für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder Halogen steht.
 - 14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das als Amidverbindung eine Verbindung der Formel IIb enthält

25

35

5

worin

- 30 R⁴ für Halogen steht und
 - R¹¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.
 - 15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formeln enthält:

- 16. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil den Wirkstoff I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil die Amidverbindung der Formel II in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- 17. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekenn20 zeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor
 Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen,
 Böden, Flächen oder Räume mit einem Mittel gemäß einem der
 Ansprüche 1 bis 16 behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt oder
 25 nacheinander erfolgen kann.

International Application No PCT/Er 96/04151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A01N61/00 A01N4. //(A01N61/00,61:00,43:40),(A01N43/40, A01N43/40 61:00.37:50) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category * WO 95 15083 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;OGURI 1-9,11, Χ 16,17 YUKIO (JP)) 8 June 1995 see abstract & DATABASE WPI Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-224069 see abstract 1-9,11, & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN P,X 16,17 vol. 950, no. 011 & JP 07 304607 A , 21 November 1995, see abstract 1-9,11, & EP 0 741 970 A 13 November 1996 Ε 16.17 see page 5, line 19 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Х Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance เกษะกระดก "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 2 6 -02- 1997 14 February 1997 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Lamers, W Fax: (+31-70) 340-3016

Internate 'Application No PCT/EP 96/04151

| | | PCT/EP 96/04151 |
|------------|---|-----------------------|
| | DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | Palement to show his |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 254 426 A (ICI PLC) 27 January 1988 cited in the application see page 22, line 39 see page 22, line 41 | 1-13,16, 17 |
| X | EP 0 253 213 A (BASF AG) 20 January 1988 cited in the application see page 13, line 14 - line 21 | 1-13,16, 17 |
| X | RESEARCH DISCLOSURE, no. 338, 1 June 1992, pages 506-510, XP000315713 "MIXTURES OF FUNGICIDES AND INSECTICIDES" see the whole document | 1-13,16, 17 |
| X | EP 0 382 375 A (ICI PLC) 16 August 1990 cited in the application see page 30, line 8 see page 30, line 15 see page 30, line 17 see page 30, line 19 | 1-13,16, 17 |
| P,X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 21, 20 May 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 281986, XP002025269 see abstract & JP 08 026 911 A (SUMITOMO CHEMICAL) 30 January 1996 | 1-13,16, 17 |
| P,X | WO 96 03047 A (BASF AG ; KOEHLE HARALD (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8 February 1996 see claim 1 | 1-17 |
| P,X | DATABASE WPI Section Ch, Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO3, AN 96-074693 XP002025271 & JP 07 330 516 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19 December 1995 see abstract | 1-13,16, 17 |
| А | G.HAUG ET AL.: "Chemistry of Plant Protection" 1990 , SPRINGER-VERLAG , BERLIN, DE XP002025268 see page 241 - page 247 | 1-17 |

Internation Application No PCT/EP 96/04151

| | | T/EP 96/04151 |
|-----------|---|-----------------------|
| (Continua | non) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 9531 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 95-237114 XP002025272 & JP 07 145 012 A (NIPPON BAYER AGROCHEM KK) , 6 June 1995 see abstract | 1-17 |
| A | EP 0 648 416 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 19 April 1995 see page 2, line 10 - line 25 see page 2, line 31 see page 2, line 44 - line 45 | 1-17 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 3, 15 January 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 23916w, page 369; column 1; XP002025270 see abstract & BR 9 404 349 A (SUMITOMO CHEMICAL) 4 June 1995 | 1-17 |
| A | EP 0 394 631 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 31 October 1990 see page 2, line 5 - line 9 see page 3, line 8 - line 54 see page 8, line 36 - line 50 | 1-17 |
| | | |
| | | |
| | | |

Ir. lation on patent family members

Internation Application No
PCT/Er 96/04151

| Patent document cited in search report Publication date | | Ir. sation on patent family membe | rs | PCT/Er | 96/04151 |
|---|--------------|-----------------------------------|--|--|--|
| JP-A- 7187917 25-07-95 JP-A- 7285811 31-10-95 JP-A- 7285812 31-10-95 JP-A- 7304607 21-11-95 JP-A- 7304607 21-11-95 JP-A- 7304606 21-11-95 JP-A- 7316004 05-12-95 JP-A- 7316004 05-12-95 JP-A- 7316004 05-12-95 JP-A- 7324008 12-12-95 JP-A- 8026920 30-01-96 JP-A- 8026912 30-01-96 JP-A- 3776447 12-03-92 JP-A- 3776447 12-03-92 JP-A- 3776447 12-03-92 JP-A- 63030463 JP-A- 63030463 JP-A- 63030463 JP-A- 63030463 JP-A- 63030463 JP-A- 63030463 JP-A- 8704733 JR-01-88 JP-A- 8704733 JR-01-88 | | | | • | |
| ## AU-A- 7558287 21-01-88 DE-A- 3776447 12-03-92 DK-B- 170025 01-05-95 GB-A, B 2192883 27-01-88 JP-B- 2559119 04-12-96 JP-A- 63030463 09-02-88 US-A- 4999042 12-03-91 US-A- 5157144 20-10-92 ZA-A- 8704733 18-01-88 EP-A-0253213 20-01-88 DE-A- 3623921 21-01-88 JP-A- 63023852 01-02-88 US-A- 4829085 09-05-89 US-E- RE33989 07-07-92 EP-A-0382375 16-08-90 AP-A- 126 19-03-91 AU-B- 625501 16-07-92 AU-A- 4905290 16-08-90 CA-A- 2008701 10-08-90 CA-A- 2008701 10-08-90 CA-A- 2008701 10-08-90 CA-A- 2008701 10-08-90 CA-A- 19307 30-11-94 EG-A- 19307 30-11-94 EG-A- 19307 30-11-94 ES-T- 2063253 01-01-95 IE-B- 66312 27-12-95 IE-B- 66312 27-12-95 IE-B- 66312 27-12-95 | WO-A-9515083 | 08-06-95 | JP-A- 71 JP-A- 72 JP-A- 73 JP-A- 73 JP-A- 73 JP-A- 73 JP-A- 80 JP-A- 80 AU-A- 11 | 187917 285811 285812 304607 304606 316004 324008 026920 026912 120495 | 25-07-95 31-10-95 31-10-95 21-11-95 21-11-95 05-12-95 12-12-95 30-01-96 19-06-95 |
| JP-A- 63023852 01-02-88 US-A- 4829085 09-05-89 US-E- RE33989 07-07-92 EP-A-0382375 16-08-90 AP-A- 126 19-03-91 AU-B- 625501 16-07-92 AU-A- 4905290 16-08-90 CA-A- 2008701 10-08-90 CN-A,B 1047286 28-11-90 DE-D- 69007507 28-04-94 DE-T- 69007507 07-07-94 EG-A- 19307 30-11-94 ES-T- 2063253 01-01-95 IE-B- 66312 27-12-95 | EP-A-0254426 | 27-01-88 | AU-A- 79 DE-A- 30 DK-B- GB-A,B 20 JP-B- 29 JP-A- 630 US-A- 49 US-A- 5 | 558287 776447 170025 192883 559119 030463 999042 157144 | 21-01-88 12-03-92 01-05-95 27-01-88 04-12-96 09-02-88 12-03-91 20-10-92 |
| AU-B- 625501 16-07-92 AU-A- 4905290 16-08-90 CA-A- 2008701 10-08-90 CN-A,B 1047286 28-11-90 DE-D- 69007507 28-04-94 DE-T- 69007507 07-07-94 EG-A- 19307 30-11-94 ES-T- 2063253 01-01-95 IE-B- 66312 27-12-95 | EP-A-0253213 | 20-01-88 | JP-A- 63 US-A- 4 | 023852 829085 | 01-02-88 09-05-89 |
| | EP-A-0382375 | 16-08-90 | AU-B- AU-A- 4 CA-A- 2 CN-A,B 1 DE-D- 69 DE-T- 69 EG-A- ES-T- 2 IE-B- | 625501 905290 008701 047286 007507 007507 19307 063253 66312 | 16-07-92 16-08-90 10-08-90 28-11-90 28-04-94 07-07-94 30-11-94 01-01-95 27-12-95 |

Ir. ation on patent family members

Internation 1 Application No
PCT/Er 96/04151

| Patent document | Publication | Patent f membe | | Publication date |
|------------------------|-------------|-------------------|---------|-------------------|
| cited in search report | date | mento | | |
| EP-A-0382375 | | JP-A- | 2264765 | 29-10-90 |
| EL-W-0205212 | | JP-B- | 6072140 | 14-09-94 |
| | | LT-A- | 868 | 27-03-95 |
| | • | LT-A,B | 934 | 27-03-95 |
| | | LV-B- | 10018 | 20-02-95 |
| | | PT-B- | 93089 | 29-12 - 95 |
| | | RU-C- | 2019543 | 15-09-94 |
| | | RU-C- | 2043990 | 20-09-95 |
| | | US-A- | 5395837 | 07-03-95 |
| | | US-A- | 5468747 | 21-11-95 |
| | | US-A- | 5145856 | 08-09-92 |
| | | US-A- | 5264440 | 23-11-93 |
| W0-A-9603047 | 08-02-96 | AU-A- | 2983495 | 22-02-96 |
| 50 4 0649416 | 19-04-95 | FR-A- | 2711040 | 21-04-95 |
| EP-A-0648416 | 19-04-33 | AU-A- | 7580994 | 04-05-95 |
| | | BG-A- | 99105 | 30-06-95 |
| | | BR-A- | 9403684 | 06-06-95 |
| | | CA-A- | 2118083 | 15-04 - 95 |
| | | CZ-A- | 9402524 | 17-05-95 |
| | | FI-A- | 944825 | 15-04-95 |
| | | HR-A- | 940674 | 31-10-96 |
| | | HU-A- | 69742 | 28-09-95 |
| | | JP-A- | 7149602 | 13-06-95 |
| | | NZ-A- | 264671 | 26-03-96 |
| | | PL-A- | 305453 | 18-04-95 |
| | | SK-A- | 125194 | 10-05-95 |
| | | US-A- | 5556880 | 17-09-96 |
| | | ZA-A- | 9408085 | 06-05-95 |
| | | ZW-A- | 13694 | 18-01-95 |
| EP-A-0394631 | 31-10-90 | NONE | | |

Internato 'es Aktenzeichen
PCT/EP 96/04151

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N61/00 A01N43/40 //(A01N61/00,61:00,43:40),(A01N43/40, 61:00.37:50) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestpruistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 Recherchierte aber nicht zum Mindestpruistoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnite) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. WO 95 15083 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ; OGURI 1-9,11,Х 16,17 YUKIO (JP)) 8.Juni 1995 siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-224069 siehe Zusammenfassung 1-9,11, P,X & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 16,17 vol. 950, no. 011 & JP 07 304607 A , 21.November 1995, siehe Zusammenfassung 1-9.11. Ε & EP 0 741 970 A 13.November 1996 16,17 siehe Seite 5, Zeile 19 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X I Siehe Anhang Patentiamilie Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kolhdiert, sondern nur zum Verstandrus des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindu kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenischer Täugkeit beruhend betrachtet werden Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veroffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Vertundung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausge(uhrt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentiamilie id dem beanspruchten Prioritatsdatum veroffentlicht worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2 6 -02- 1997 14.Februar 1997 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde Revollmachtigter Bediensteter Europaisches Patentami, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 Lamers, W

Internation 'es Aktenzeichen
PCT/EP 96/04151

| | ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | In- |
|-----------|--|--------------------|
| Categone* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 254 426 A (ICI PLC) 27.Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 22, Zeile 39 siehe Seite 22, Zeile 41 | 1-13,16, 17 |
| X | EP 0 253 213 A (BASF AG) 20.Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 13, Zeile 14 - Zeile 21 | 1-13,16, 17 |
| X | RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 338, 1.Juni 1992, Seiten 506-510, XP000315713 "MIXTURES OF FUNGICIDES AND INSECTICIDES" siehe das ganze Dokument | 1-13,16, 17 |
| X | EP 0 382 375 A (ICI PLC) 16.August 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 30, Zeile 8 siehe Seite 30, Zeile 15 siehe Seite 30, Zeile 17 siehe Seite 30, Zeile 19 | 1-13,16, 17 |
| Ρ,Χ | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 21, 20.Mai 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 281986, XP002025269 siehe Zusammenfassung & JP 08 026 911 A (SUMITOMO CHEMICAL) 30.Januar 1996 | 1-13,16, 17 |
| P,X | WO 96 03047 A (BASF AG ;KOEHLE HARALD (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8.Februar 1996 siehe Anspruch 1 | 1-17 |
| P,X | DATABASE WPI Section Ch, Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO3, AN 96-074693 XP002025271 & JP 07 330 516 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19.Dezember 1995 siehe Zusammenfassung | 1-13,16, 17 |
| A | G.HAUG ET AL.: "Chemistry of Plant Protection" 1990 , SPRINGER-VERLAG , BERLIN, DE XP002025268 siehe Seite 241 - Seite 247 | 1-17 |
| | -/ | |
| | | |
| | | ì |

Internation 'es Aktenzeichen
PCT/EP 96/04151

| | | PCT/EP S | 96/04151 |
|----------|--|-------------|--------------------|
| | ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom | menden Tale | Betr. Anspruch Nr. |
| ategone" | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Er Schallen | | |
| \ | DATABASE WPI Section Ch, Week 9531 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO2, AN 95-237114 XP002025272 & JP 07 145 012 A (NIPPON BAYER AGROCHEM KK), 6.Juni 1995 siehe Zusammenfassung | | 1-17 |
| A | EP 0 648 416 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 19.April 1995 siehe Seite 2, Zeile 10 - Zeile 25 siehe Seite 2, Zeile 31 siehe Seite 2, Zeile 44 - Zeile 45 | | 1-17 |
| А | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 3, 15.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 23916w, Seite 369; Spalte 1; XP002025270 siehe Zusammenfassung & BR 9 404 349 A (SUMITOMO CHEMICAL) 4.Juni 1995 | | 1-17 |
| A | EP 0 394 631 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 31.0ktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 9 siehe Seite 3, Zeile 8 - Zeile 54 siehe Seite 8, Zeile 36 - Zeile 50 | | 1-17 |
| | | | |
| | - | | |

Angaben zu Veröffentlichung. - 1e zur selben Patentfamilie gehören

Internation les Aktenzeichen PCT/EP 96/04151

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(e Patentfa | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------|
| WO-A-9515083 | 08-06-95 | JP-A- | 7157403 | 20-06-95 |
| | | JP-A- | 7187917 | 25-07-95 |
| | | JP-A- | 7285811 | 31-10-95 |
| | | JP-A- | 7285812 | 31-10-95 |
| | | JP-A- | 7304607 | 21-11-95 |
| | | JP-A- | 7304606 | 21-11-95 |
| | | JP-A- | 7316004 | 05-12-95 |
| | | JP-A- | 7324008 | 12-12-95 |
| | | JP-A- | 8026920 | 30-01-96 |
| | | JP-A- | 8026912 | 30-01-96 |
| | | AU-A- | 1120495 | 19-06-95 |
| | | EP-A- | 0741970 | 13-11-96 |
| EP-A-0254426 | 27-01-88 | AU-B- | 609407 | 02-05-91 |
| | | AU-A- | 7558287 | 21-01-88 |
| | | DE-A- | 3776447 | 12-03-92 |
| | | DK-B- | 170025 | 01-05-95 |
| | | GB-A,B | 2192883 | 27-01-88 |
| | | JP-B- | 2559119 | 04-12-96 |
| | | JP-A- | 63030463 | 09-02-88 |
| | | US-A- | 4999042 | 12-03-91 |
| | | US-A- | 5157144 | 20-10-92 |
| | | ZA-A- | 8704733 | 18-01-88 |
| EP-A-0253213 | 20-01-88 | DE-A- | 3623921 | 21-01-88 |
| | | JP-A- | 63023852 | 01-02-88 |
| | | US-A- | 4829085 | 09-05-89 |
| | | US-E- | RE33989 | 07-07-92 |
| EP-A-0382375 | 16-08-90 | AP-A- | 126 | 19-03-91 |
| | | AU-B- | 625501 | 16-07-92 |
| | | AU-A- | 4905290 | 16-08-90 |
| | | CA-A- | 2008701 | 10-08-90 |
| | | CN-A,B | 1047286 | 28-11-90 |
| | | DE-D- | 69007507 | 28-04-94 |
| | | DE-T- | 69007507 | 07-07-94 |
| - | | EG-A- | 19307 | 30-11-94 |
| | | ES-T- | 2063253 | 01-01-95 |
| | | IE-B- | 66312 | 27-12-95 |
| | | IL-A- | 931 9 9 | 21-10-94 |

Angaben zu Veröffentlichung. 11e zur selben Patentfamilie gehören

Internator les Aktenzeichen
PCT/EP 96/04151

| | | | l | |
|--|-------------------------------|------------------------|---------|------------------------------|
| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veroffentlichung | Mitglied(e Patentfa | | Datum der Veröffendichung |
| EP-A-0382375 | <u> </u> | JP-A- | 2264765 | 29-10-90 |
| EF -M-0302373 | | JP-B- | 6072140 | 14-09-94 |
| | | LT-A- | 868 | 27-03-95 |
| • | | LT-A,B | 934 | 27-03-95 |
| | | LV-B- | 10018 | 20-02-95 |
| | | PT-B- | 93089 | 29-12-95 |
| | | RU-C- | 2019543 | 15-09-94 |
| | | RU-C- | 2043990 | 20-09-95 |
| | | US-A- | 5395837 | 07-03-95 |
| | | US-A- | 5468747 | 21-11-95 |
| | | US-A- | 5145856 | 08-09-92 |
| | | US-A- | 5264440 | 23-11-93 |
| WO-A-9603047 | 08-02-96 | AU-A- | 2983495 | 22-02-96 |
| CD A 0649416 | 19-04-95 | FR-A- | 2711040 | 21-04-95 |
| EP-A-0648416 | 12-04-33 | AU-A- | 7580994 | 04-05-95 |
| | | BG-A- | 99105 | 30-06-95 |
| | | BR-A- | 9403684 | 06-06-95 |
| | | CA-A- | 2118083 | 15-04-95 |
| | | CZ-A- | 9402524 | 17-05-95 |
| | | FI-A- | 944825 | 15-04-95 |
| | | HR-A- | 940674 | 31-10-96 |
| | | HU-A- | 69742 | 28-09-95 |
| | | JP-A- | 7149602 | 13-06-95 |
| | | NZ-A- | 264671 | 26-03-96 |
| | | PL-A- | 305453 | 18-04-95 |
| | | SK-A- | 125194 | 10-05-95 |
| | | US-A- | 5556880 | 17-09-96 |
| | | ZA-A- | 9408085 | 06-05-95 |
| | | ZW-A- | 13694 | 18-01-95 |
| EP-A-0394631 | 31-10-90 | KEINE | | |